

---

(19) KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE

---

## KOREAN PATENT ABSTRACTS

(11)Publication number: 1020010099626 A  
(43)Date of publication of application:  
09.11.2001

---

(21)Application number:	1020017002196	(71)Applicant:	SHELL INTERNATIONAL RESEARCH MAATSCHAPPIJ B.V.
(22)Date of filing:	20.02.2001		
(30)Priority:	10.09.1998 1	(72)Inventor:	BABA YOSHIHARU HANYUDA KIYOSHI
(51)Int. Cl.	C10M 141/10		

---

(54) LUBRICATING OIL COMPOSITION USEFUL IN HYDRAULIC FLUIDS

(57) Abstract:

A lubricating oil composition comprising (I) 100 pbw of a base oil, (II) an antiwear agent comprising (i) from 0.05 to 10 pbw of a phosphorothionate and from 0.01 to 1.0 pbw of an amine salt of phosphorus compound and/or (ii) from 0.05 to 10 pbw of a dithiophosphate, and (III) a rust preventing agent comprising from 0.01 to 1.0 pbw of an amide obtained by reacting a polyalkylene polyamine and a carboxylic acid having from 4 to 30 carbon atoms, and the use of such lubricating composition.

copyright KIPO & WIPO 2007

## Legal Status

Date of request for an examination (20040811)  
Notification date of refusal decision (00000000)  
Final disposal of an application (registration)  
Date of final disposal of an application (20060629)  
Patent registration number (1006255580000)  
Date of registration (20060912)  
Number of opposition against the grant of a patent ( )  
Date of opposition against the grant of a patent (00000000)  
Number of trial against decision to refuse ( )  
Date of requesting trial against decision to refuse ( )  
Date of extinction of right ( )

공개특허공보 제10-2001-0099626호(2001.11.09.) 1부.

특2001-0099626

(19) 대한민국특허청(KR)

(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.  
C10M 141/10

(11) 공개번호 특2001-0099626  
(43) 공개일자 2001년11월09일

(21) 출원번호 10-2001-7002196  
(22) 출원일자 2001년02월20일  
    번역문지출일자 2001년02월20일  
(86) 국제출원번호 PCT/EP1999/06094 (87) 국제공개번호 WO 2000/11122  
(86) 국제출원출원일자 1999년08월18일 (87) 국제공개일자 2000년03월02일  
(81) 지정국  
    국내특허 : 아랍에미리트 알바니아 아르메니아 오스트리아 오스트레일리아  
    아제르바이잔 보스니아-헤르체고비나 바베이도스 불가리아 브라질  
    벨라루스 캐나다 스위스 중국 쿠바 체코 독일 덴마크 에스토니아  
    스페인 핀란드 영국 그리스나 그루지아 가나 감비아 크로아티아 헝  
    가리 인도네시아 이스라엘 인도 아이슬란드 일본 케냐 키르기스 북  
    한 대한민국 카자흐스탄 세인트루시아 스리랑카 라이베리아 레소토  
    리투아니아 룩셈부르크 라트비아 몰도바 마다가스카르 마케도니아 몽  
    고 말라위 멕시코 노르웨이 뉴질랜드 폴란드 포르투갈 루마니아 러  
    시아 수단 스웨덴 싱가포르 슬로베니아 슬로바키아 시에라리온 타지  
    키스탄 투르크메니스탄 터키 트리니다드토바고 우크라이나 우간다  
    미국 우즈베키스탄 베트남 유고슬라비아 남아프리카 짐바브웨 코스타  
    리카 도미니카연방 AP ARIPO특허 : 가나 감비아 케냐 레소토 말라위  
    수단 시에라리온 스와질랜드 우간다 짐바브웨  
    EA 유라시아특허 : 아르메니아 아제르바이잔 벨라루스 키르기스 카자흐  
    스탄 몰도바 러시아 타지키스탄 투르크메니스탄  
    EP 유럽특허 : 오스트리아 벨기에 스위스 사이프러스 독일 덴마크 스  
    페인 핀란드 프랑스 영국 그리스 아일랜드 이탈리아 룩셈부르크 모  
    나코 네덜란드 포르투갈 스웨덴  
    OA OAPI 특허 : 부르키나파소 베냉 중앙아프리카 콩고 코트디부아르 카  
    메룬 기봉 기네 말리 모리타니 니제르 세네갈 차드 토고 기네비소

(30) 우선권 주장 98-234758 1998년08월20일 일본(JP)  
98307320.6 1998년09월10일 EP(EP)  
(71) 출원인 셀 인터내셔널 리서치 마차피즈 비.브이. 지스트라텐 알베르투스 빌헬머  
스 요한느  
네덜란드 엔헬-2596 에이처알 더 헤이그 카렐 반 빌란트플란 30  
(72) 발명자 바바요시하루  
일본243-03가나가와켄아이교군아이카와촌아쓰4052-2  
하뉴다키요시  
일본135도쿄도미나토구다이하바2-3-2다이바프론티어빌딩  
(74) 대리인 특허법인코리아나

심사청구 : 없음

(54) 작동액에 유용한 윤활유 조성물

요약

본 발명은 (I) 기재 오일 100 pbw, (II) (i) 0.05 내지 10 pbw의 포스포로티오네이트 및 0.01 내지 1.0 pbw의 인 화합물의 아민염 및/또는 (ii) 0.05 내지 10 pbw의 디티오포스페이트를 포함하는 마모방지제, 및 (III) 탄소수 4 내지 30의 카르복실산과 폴리알킬렌 폴리아민을 반응시킴으로써 수득되는 아마이드 0.01 내지 1.0 pbw를 포함하는 녹방지제를 포함하는 윤활유 조성물, 및 상기 윤활 조성물의 용도를 개시한다.

영세서

본 발명은 회분의 함량이 작거나 회분이 없는 윤활유 조성물을 갖는 윤활유 조성물, 더 구체적으로는 회분

함량이 가능한 한 작게 감소되고, 고온의 가혹한 조건 하에서 열 산화 안정성이 탁월하며, 여러 액압 장치에 대한 윤활성이 탁월하고, 심지어 수 내용을 또는 과염기성 알칼리 토금속 첨가제를 포함하는 윤활유, 예를 들어 엔진 오일이 혼입된 경우에도 슬러지를 생성하지 않는 마모방지형 윤활유 조성물에 관한 것이다.

액압 장치는 소형화되고 고속 및 고압에서 사용되므로, 오일은 종래의 50 내지 70℃의 온도 범위 대신 100℃ 이상의 고온에서 사용된다. 따라서, 종래의 오일은 열 산화 안정성이 충분하지 못하며, 고압 및 고온에서 오일의 열화로 인하여 슬러지가 형성되고, 유압 펌프에 대한 윤활 성능이 열화되며, 유압 실린더의 봉인 및 로드 사이에 마찰이 커지게 되어 봉인의 빠른 열화 및 비정상적인 진동이 생기는 문제점이 수반된다.

반면, 마모방지제로서 아연 디알킬디티오포스페이트를 포함하는 종래의 윤활유는 주로 강으로 구성된 슬라이딩재를 사용하는 날개 (vane) 펌프 상에서 우수한 마모방지 성능을 나타낸다. 그러나, 아연 디알킬디티오포스페이트는 여러 구리 합금 및 강으로 구성된 슬라이딩재를 사용하는 피스톤 펌프 상에서 구리 합금의 마모를 촉진하는 경향이 있다. 따라서 미국의 데니슨 표준 (Denison Standard)은 아연 디알킬디티오포스페이트형 마모방지 작동유를 피스톤 펌프에 사용할 경우 작동 조건을 낮출 것을 권고하고 있다.

액압 장치는 진보되고 정밀하기 때문에, 3 내지 10 마이크로미터의 극히 작은 기공 적경을 가지는 필터가 장치에 사용된다. 따라서, 작동유는 우수한 여과성을 가질것이 요구된다. 그러나, 종래의 오일은, 작동유에 포함된 첨가제와 반응하는 엔진 오일과 같은 알칼리 토금속 함유 윤활유 또는 수 내용물의 포함에 의해 슬러지가 형성되기 때문에 초기 단계에서 필터를 막아버리는 경향이 있다. 따라서, 모든 문제점을 해결할 수 있는 윤활유 조성물의 개발이 요구된다.

아연 디알킬디티오포스페이트를 전혀 함유하지 않는 유압작동유의 비-아연형 마모방지 오일이 공지되어 있으며, 특히 영국 특허 제1,415,964호에 기재된 트리글리세이드 포스페이트 또는 트리아릴 포스포로타오네이트를 산성 인산 에스테르 이민염 또는 트리아릴 포스페이트와 배합한 마모방지 조성물이 공지되어 있다.

그러나, 상기 유압작동유의 종래의 비-아연형 마모방지 오일 조성물은 유압 실린더의 봉인과 로드 사이의 마찰이 크고, 배합물에 사용된 녹 방지제로 인하여 내마모성이 불충분해지며, 소량의 알칼리 토금속염의 포함에 의해 여과성이 극히 열화된다는 문제점을 수반한다.

상기 문제점 외에도, 최근의 환경 보호 및 독성의 관점에서 아연 디알킬디티오포스페이트를 포함하는 아연 화합물을 사용하는 문제점이 증가하고 있다.

본 발명의 목적은 아연과 같은 희분의 함량을 가능한 한 작게 감소시키고, 열 산화 안정성, 윤활성, 방수성 및 여과성이 탁월한 윤활유 조성물을 제공하는 것이다.

종래의 오일과 결부된 문제점을 해결하기 위하여 본 발명자들이 연구한 결과, 상기 문제가 특정 마모방지제 및 특정 녹방지제의 배합에 의해 완전히 해결된다는 것을 알아내었다.

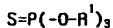
본 발명은 하기를 함유하는 윤활유 조성물에 관한 것이다:

(I) 윤활유의 기재 오일 100 중량부;

(II) 마모방지제로서,

(i) (a) 하기 화학식 1:

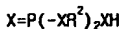
화학식 1



(식 중, R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타냄)

로 표시되는 포스포로타오네이트 0.05 내지 10 중량부, 및 (b) 하기 화학식 2a:

화학식 2a

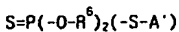


(식 중, X는 황 원자 및/또는 산소 원자를 나타내고; R<sup>2</sup>는 탄소수 2 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타냄)

로 표시되는 인 화합물의 이민 염 0.01 내지 1.0 중량부, 및/또는

(ii) 하기 화학식 3a:

화학식 3a



(식 중, R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타내고, A'은 임의로 하나 이상의 산소 원자를 추가로 포함하는 탄화수소를 나타냄)

로 표시되는 디티오포스페이트 0.05 내지 10 중량부;

(III) 녹 방지제로서,

(a) 하기 화학식 4a:

화학식 4a



(식 중,  $R^{10}$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고;  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 및/또는 탄소수 1 내지 30의 히드록시알킬기를 나타내고;  $m$ 은 1 내지 10의 정수임)

로 표시되는 폴리알킬렌 폴리아민, 및 (b) 탄소수 4 내지 30의 카르복실산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리알킬렌 폴리아미드 0.01 내지 1.0 중량부.

또한, 본 발명은 본 발명에 따른 윤활 조성물의 유압조작, 기어, 터빈 및/또는 베어링에서의 용도에 관한 것이다.

본 발명의 기술적 구성을 이하에 기재한다. 본 발명의 윤활유 조성물을 구성하는 기재 오일 성분은, 상기 성분이 석유 기재 오일 및/또는 합성 탄화수소 기재 오일을 포함할 경우, 특별히 제한되지는 않는다. 상기 성분은 바람직하게는 2 내지 680 mm<sup>2</sup>/s (40℃), 바람직하게는 5 내지 320 mm<sup>2</sup>/s (40℃), 특히 바람직하게는 8 내지 220 mm<sup>2</sup>/s (40℃)의 동점도, 0 내지 1%, 바람직하게는 0 내지 0.3%의 총 황 함량 (중량%), 0 내지 100 ppm, 바람직하게는 0 내지 30 ppm의 총 질소 함량 (중량%), 및 80 내지 130℃, 바람직하게는 100 내지 125℃의 아닐린점 (aniline point)을 나타낸다.

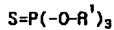
윤활유용 석유 기재 오일은 용매 정제 기재 오일, 수소화 정제 기재 오일 및 고도의 수소화 분해 기재 오일의 단독 물질 또는 혼합물이다. 고도의 수소화 분해 기재 오일은, 원료로서 용매 탈락스에 의해 분리한 솔라크 왁스를, 촉매의 존재 하에 가수분해 (촉매에 의한 크래킹)에 의해 적색 파라핀으로부터 분지 파라핀으로 이성질체화하는 방식에 의해 얻어지며 점도 지수가 130 이상 (대개 145 내지 155)인 윤활유의 기재 오일, 또는 천연 기체 (예를 들어 메탄)의 기체화 공정 (부분 산화)에 의해 얻어지는 원료로서 수소 및 일산화탄소를 Fischer-Tropsch 중합법으로 중합시켜 중적색 파라핀을 형성하고, 이어서 상기와 동일한 방식으로 촉매에 의한 크래킹에 의해 이성질체화함으로써 수득되며 점도 지수가 130 이상 (대개 145 내지 155)인 윤활유의 기재 오일이다.

합성 탄화수소 기재 오일은 탄소수 3 내지 15, 바람직하게는 4 내지 12의 직쇄 또는 분지 올레핀 탄화수소로부터 선택되는 단량체의 단독 중합 (sole polymerization) 또는 공중합에 의해 수득되는 올레핀 올리고머일 수 있다.

본 발명에 있어서, 석유 기재 오일 및 합성 탄화수소 기재 오일이 단독으로 또는 그의 혼합물로서 배합물 형태로 사용될 수 있다.

포스포로티오네이트는 하기 화학식 1로 표시된다:

[화학식 1]



[상기 식 중,  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타내며, 바람직하게는  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 18의 알킬기 및/또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기를 나타내고, 가장 바람직하게는,  $R^1$ 은 바람직하게는 탄소수 4 내지 18의 직쇄 또는 분지의 포화 알킬기 및/또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기를 나타냄].  $R^1$ 의 예로는, 직쇄 또는 분지 알킬기, 예를 들어 직쇄 또는 분지 부틸기, 직쇄 또는 분지 펜틸기, 직쇄 또는 분지 헥실기, 직쇄 또는 분지 헵틸기, 직쇄 또는 분지 옥틸기, 직쇄 또는 분지 노닐기, 직쇄 또는 분지 데실기, 직쇄 또는 분지 운데실기, 직쇄 또는 분지 도데실기, 직쇄 또는 분지 트리데실기, 직쇄 또는 분지 테트라데실기, 직쇄 또는 분지 펜타데실기, 직쇄 또는 분지 헥사데실기, 직쇄 또는 분지 헵타데실기 및 직쇄 또는 분지 옥타데실기, 및 아릴기, 예를 들어 페닐기, 직쇄 또는 분지 알킬 치환 페닐기 (예를 들어 메틸페닐기, 에틸페닐기, 프로필페닐기, 부틸페닐기, 펜틸페닐기, 헵틸페닐기, 옥틸페닐기, 노닐페닐기) 및 비페닐기를 들 수 있다.

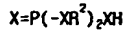
화합물의 구체예로는 트리부틸 포스포로티오네이트, 트리아소부틸 포스포로티오네이트, 트리-2-에틸헥실 포스포로티오네이트, 트리페닐 포스포로티오네이트, 트리메틸페닐 포스포로티오네이트, 트리아틸페닐 포스포로티오네이트, 트리프로필페닐 포스포로티오네이트, 트리부틸페닐 포스포로티오네이트, 트리옥틸페닐 포스포로티오네이트 및 트리노닐페닐 포스포로티오네이트를 들 수 있다.

동일 분자 내에 알킬 및 아릴기 모두가 존재할 수 있다. 또한 트리알킬 포스포로티오네이트 및 트리아릴 포스포로티오네이트의 혼합물이 사용될 수 있다.

화학식 1의 포스포로티오네이트의 첨가량은 윤활유의 기재 오일 100 중량부 당 0.05 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.05 내지 5 중량부, 이상적으로는 0.1 내지 2 중량부이다. 첨가량이 0.05 중량부 미만일 경우에는, 충분한 윤활 성능이 수득될 수 없기 때문에 바람직하지 않다. 상기 양이 10 중량부를 초과하는 경우에는, 비록 윤활 성능은 충족되더라도, 내부식성, 열산화 안정성 및 가수분해 안정성이 저하되기 때문에 바람직하지 않다.

인 화합물의 아민염은 하기 화학식 2a로 표시되는 인 화합물의 아민 염이다:

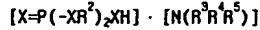
[화학식 2a]



[상기 식 중, X는 황 원자 및/또는 산소 원자를 나타내고: R<sup>2</sup>는 탄소수 2 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타냄].

바람직하게는 인 화합물의 아민염은 하기 화학식 2b로 표시된다:

화학식 2b



[상기 식 중, X는 황 원자 또는 산소 원자로부터 선택되는 원자이며, 여기서, X로 표시되는 적어도 2 내지 4개의 원자는 산소 원자이며, 다른 것은 황 원자일 수 있고, X 중 하나 또는 둘 이상이 황 원자인 것이 특히 바람직하며: R<sup>2</sup>는 탄소수 2 내지 30의 알킬기를 나타내고: R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 1 내지 5몰의 알킬렌 옥사이드기를 포함하는 기로부터 선택되는 기를 나타내고: 바람직하게는 R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 나타내고: 바람직하게는 R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 1 내지 5몰의 에틸렌 옥사이드기를 포함하는 기로부터 선택되는 기를 나타냄].

특정량의 관련 화합물, 예를 들어 모노알킬 화합물이 존재할 수 있다. 그러나, 화학식 2a 또는 2b에 따른 화합물이 소정량 존재하는 것이 필수적이다. 바람직하게는 인 화합물은 인산 에스테르이다. 상기 화합물은 하기 방법에 따라 제조될 수 있다. 분자 내에 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 18의 알킬기, 및/또는 1 내지 5몰의 에틸렌 옥사이드를 포함하는 1차, 2차 또는 3차 지방족 아민 화합물을 산성 인산 에스테르 및/또는 산성 티오포스포산 에스테르와 반응시키고, 잔류 산성 수소 전체 또는 그의 일부를 중화시킨다.

탄소수 2 내지 30, 바람직하게는 4 내지 18의 직쇄 또는 분지 알킬기의 예는 에틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 직쇄 또는 분지 펜틸기, 직쇄 또는 분지 헥실기, 직쇄 또는 분지 헵틸기, 직쇄 또는 분지 옥틸기, 직쇄 또는 분지 노닐기, 직쇄 또는 분지 데실기, 직쇄 또는 분지 운데실기, 직쇄 또는 분지 도데실기, 직쇄 또는 분지 트리데실기, 직쇄 또는 분지 테트라데실기, 직쇄 또는 분지 펜타데실기, 직쇄 또는 분지 헥사데실기, 직쇄 또는 분지 헵타데실기, 직쇄 또는 분지 옥타데실기, 직쇄 또는 분지 노나데실기, 직쇄 또는 분지 이코실기, 직쇄 또는 분지 헥사데실기, 직쇄 또는 분지 도코실기, 직쇄 또는 분지 트리코실기, 직쇄 또는 분지 테트라코실기, 직쇄 또는 분지 펜타코실기, 직쇄 또는 분지 헥사코실기, 직쇄 또는 분지 헵타코실기, 직쇄 또는 분지 옥타코실기, 직쇄 또는 분지 노나코실기 및 직쇄 또는 분지 트리코코실기를 포함한다.

상기 반응에 사용되는 바람직한 아민 화합물의 구체에는 1차 지방족 아민 (여기서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있음), 예를 들어 모노메틸아민, 모노에틸아민, 모노프로필아민, 모노부틸아민, 모노펜틸아민, 모노헥실아민, 모노헵틸아민, 모노옥틸아민, 모노노닐아민, 모노데실아민, 모노운데실아민, 모노도데실아민, 모노트리데실아민, 모노테트라데실아민, 모노펜타데실아민, 모노헥사데실아민, 모노헵타데실아민, 모노옥타데실아민, 모노노나데실아민, 모노이코실아민, 모노헥사데실아민, 모노트리코실아민 및 모노테트라코실아민, 2차 지방족 알킬아민 (여기서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있음), 예를 들어 디메틸아민, 메틸에틸아민, 디에틸아민, 메틸프로필아민, 에틸프로필아민, 디프로필아민, 메틸부틸아민, 에틸부틸아민, 프로필부틸아민, 디부틸아민, 디펜틸아민, 디헥실아민, 디헵틸아민, 디옥틸아민, 디노닐아민, 디데실아민, 디운데실아민, 디도데실아민, 디트리데실아민, 디테트라데실아민, 디펜타데실아민, 디헥사데실아민, 디헵타데실아민, 디옥타데실아민, 디노나데실아민, 디이코실아민, 디헥사데실아민, 디트리코실아민 및 디테트라코실아민, 및 3차 지방족 알킬아민 (여기서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있음), 예를 들어 트리메틸아민, 트리에틸아민, 트리프로필아민, 트리부틸아민, 트리펜틸아민, 트리헥실아민, 트리헵틸아민, 트리옥틸아민, 트리노닐아민, 트리데실아민, 트리운데실아민, 트리도데실아민, 트리트리데실아민, 트리테트라데실아민, 트리펜타데실아민, 트리헥사데실아민, 트리헵타데실아민, 트리옥타데실아민, 트리노나데실아민, 트리이코실아민, 트리헥사데실아민, 트리트리코실아민, 트리테트라코실아민, 디메틸부틸아민, 디메틸펜틸아민, 디메틸헥실아민, 디메틸헵틸아민, 디메틸옥틸아민, 디메틸노닐아민, 디메틸데실아민, 디메틸운데실아민, 디메틸도데실아민, 디메틸트리데실아민, 디메틸테트라데실아민, 디메틸펜타데실아민, 디메틸헥사데실아민, 디메틸헵타데실아민, 디메틸옥타데실아민, 디메틸노나데실아민, 디메틸이코실아민, 디메틸헥사데실아민, 디메틸헵타데실아민, 디메틸옥타데실아민, 디메틸노나데실아민 및 디메틸이코실아민을 포함한다. 또한 에틸렌 옥사이드가 부가된 아민의 예는 1 내지 5몰의 에틸렌 옥사이드를 모노옥틸아민, 모노노닐아민, 모노데실아민, 모노운데실아민, 모노도데실아민, 모노트리데실아민, 모노테트라데실아민, 모노펜타데실아민, 모노헥사데실아민, 모노헵타데실아민, 모노옥타데실아민, 모노노나데실아민, 모노이코실아민, 모노헥사데실아민, 모노트리코실아민 또는 모노테트라코실아민 (여기서, 알킬기는 직쇄 또는 분지쇄일 수 있음)에 가함으로써 얻어지는 생성물로서 2차 또는 3차 아민을 포함한다.

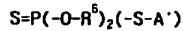
상기 지방족 아민 중, 내마모성 및 부식 방지 성능이 우수한 윤활유 조성물의 관점에서, 탄소수 6 내지 24의 알킬아민, 및 1 내지 2몰의 에틸렌 옥사이드가 부가된 탄소수 6 내지 24의 알킬아민을 아민 화합물로 사용하는 것이 바람직하다. 산성 인산 에스테르 및/또는 산성 티오포스포산 에스테르가 분지 알킬기를 포함하는 경우, 중화를 위한 알킬아민은 직쇄 알킬기 또는 분지 알킬기를 포함할 수 있다. 산성 인산 에스테르 및/또는 산성 티오포스포산 에스테르가 직쇄 알킬기를 포함하는 경우, 기재 오일 중 용해도의 관점에서 중화를 위한 알킬아민이 분지 알킬기를 포함하는 것이 바람직하다.

산성 인산 에스테르 및/또는 산성 티오포스포산 에스테르의 아민염, 즉 아민의 중화 생성물의 첨가량은 윤활유의 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.01 내지 0.2 중량부이다. 상기

첨가량이 0.01 중량부 미만일 경우에는, 충분한 윤활성이 획득될 수 없다. 상기 첨가량이 1 중량부를 초과할 경우, 윤활 성능은 충족되지만, 내부식성, 열 산화 안정성 및 가수분해 안정성은 저하된다. 특히, R<sup>2</sup>가 직쇄 알킬기일 경우, 첨가량이 0.1 중량부를 초과하면, 일칼리 토금속 염을 포함하는 윤활유의 포함 시 여과성이 극히 열화된다.

디티오포스페이트는 하기 화학식 3a로 표시된다:

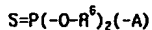
[화학식 3a]



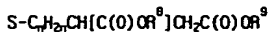
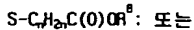
(상기 식 중, R<sup>6</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타내고, A'은 하나 이상의 산소 원자를 임의로 더 포함하는 탄화수소기를 나타냄).

바람직하게는, 디티오포스페이트는 하기 화학식 3b로 표시된다:

화학식 3b



[상기 식 중, R<sup>6</sup>은 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 나타내고; A는 하기 식:



(식 중, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기로부터 선택된 기를 나타내고; n은 0 내지 10의 정수임)

의 기로부터 독립적으로 선택된 기를 나타내며, 바람직하게는, R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기로부터 선택되는 기를 나타내고; n은 0 내지 10, 바람직하게는 0 내지 6의 정수임].

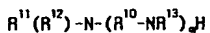
R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>로 표시되는 탄소수 1 내지 8의 알킬기의 구체에는 메틸기, n-프로필기, 이소프로필기, n-부틸기, 이소부틸기, sec-부틸기, tert-부틸기, 직쇄 또는 분지 펜틸기, 직쇄 또는 분지 헥실기, 직쇄 또는 분지 헵틸기, 및 직쇄 또는 분지 옥틸기를 포함한다.

화합물의 구체에는 트리알킬 디티오포스페이트, 예를 들어 트리프로필 디티오포스페이트, 트리부틸 디티오포스페이트, 트리펜틸 디티오포스페이트, 트리헥실 디티오포스페이트 및 트리오옥틸 디티오포스페이트, 및 0,0-디알킬 디티오포스포릴-알킬렌알킬 카르복실레이트, 예를 들어 Irgalube 63 (Ciba Speciality Chemicals, Inc. 제품), Vanlube 727 및 Vanlube 7611 (Vanderbilt Co., Ltd. 제품)을 포함한다.

본 발명에 사용되는 트리알킬 디티오포스페이트 첨가량은 윤활유의 기재 오일 100 중량부 당 0.05 내지 10 중량부, 바람직하게는 0.1 내지 1 중량부이다. 첨가량이 상기 범위 미만일 경우, 충분한 윤활 성능이 얻어질 수 없다. 첨가량이 상기 범위를 초과하는 경우, 윤활 성능은 충족되지만, 내부식성, 열산화 안정성 및 가수분해 안정성은 저하된다.

폴리알킬렌 폴리아민은 하기 화학식 4a로 표시된다:

[화학식 4a]

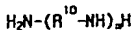


(상기 식 중, R<sup>10</sup>은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고, R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 10의 알킬기, 및/또는 탄소수 1 내지 30, 바람직하게는 1 내지 10의 하드록시알킬기를 나타내고; m은 1 내지 10의 정수임).

바람직하게는 R<sup>10</sup>은 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 나타내고; R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>은 각각 독립적으로 수소 원자 및/또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타낸다.

가장 바람직하게는, 폴리알킬렌 폴리아민은 하기 화학식 4b로 표시되며, 디에틸렌 트리아민, 트리에틸렌 테트라민, 테트라에틸렌 펜타민, 펜타에틸렌 헥사민, 헥사에틸렌 헵타민, 테트라프로필렌 펜타민 및 헥사부틸렌 헵타민을 포함한다:

화학식 4b



(상기 식 중, R<sup>10</sup>은 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고; m은 2 내지 6의 정수임).

폴리알킬렌 폴리아민과 반응시킬 카르복실산은 총 4 내지 30개의 탄소 원자, 바람직하게는 12 내지 30개의 탄소 원자를 포함하며, 하나 이상의 카르복실산을 포함하는 임의의 적합한 카르복실산일 수 있다. 하나

이상의 카르복실산기를 포함하는 적합한 산의 예는 숙신산 및 아디프산이다. 바람직하게는 카르복실산은 모노카르복실산이다. 가장 바람직하게는, 산은 탄소수 12 내지 30의 포화 모노카르복실산 또는 탄소수 18 내지 24의 불포화 모노카르복실산으로부터 선택되는 모노카르복실산이다.

카르복실산을 사용하는 것은, 불포화 지방산의 단일 사용, 분지 포화 지방산의 단일 사용, 및 불포화 지방산과 분지 포화 지방산의 병용과 분지 포화 지방산 및 직쇄 포화 지방산의 병용을 포함한다. 불포화 지방산의 구체예는 탄소수 18 내지 24의 모노카르복실산, 예를 들어 올레인, 엘라이드산, 세올레익산, 에루식산 및 브라시딕산을 포함한다.

분지된 포화 지방산의 구체예는 탄소수 18 내지 30의 모노카르복실산, 예를 들어 2-메틸헵타데칸산, 16-메틸헵타데칸산, 2-옥타데칸산, 2-메틸옥타데칸산, 10-메틸옥타데칸산, 15-메틸헵타데칸산, 3-메틸노나데칸산, 2-부틸-2-헵탈노난산, 2-에틸에이코산산, 20-메틸렌에이코산산, 3-메틸트라이코산산, 10-메틸테트라코산산, 18-메틸테트라코산산, 13,16-디메틸트라이코산산, 3,13,19-트리메틸트라이코산산 및 아소스테아르산을 포함한다. 직쇄 포화 지방산의 구체예는 탄소수 12 내지 30의 모노카르복실산, 예를 들어 라우린산, 미리스틴산, 팔미트산, 스테아르산, 아라릭산, 베헤닉산, 리그노세릭산, 세로릭산, 몬탄산 및 펠릭산을 포함한다.

지방족 모노카르복실산 성분으로서, 지방족기가 직쇄의 포화 또는 불포화 알킬기인 지방족 모노카르복실산이 기본적으로 주요 부분이다. 그러나, 단지 상기 지방족 모노카르복실산만이 사용될 경우, 기재 오일에 대한 용해성이 충족되지 않는 경우가 있을 수 있다. 따라서, 분지 알킬기를 가지는 지방족 모노카르복실산을 부분적으로 함께 사용하여 용해도를 조절하는 것이 바람직하다. 적합하게 사용될 수 있는 배합물의 구체예는 (1) 직쇄의 포화 알킬기를 갖는 지방족 모노카르복실산과, 분지의 포화 알킬기를 가지는 지방족 모노카르복실산의 배합물, 및 (2) 직쇄의 불포화 알킬기를 갖는 지방족 모노카르복실산과, 분지의 포화 알킬기를 갖는 지방족 모노카르복실산의 배합물을 포함한다. 상기의 배합물에 있어서, 분지 모노카르복실산에 대한 직쇄의 지방족 모노카르복실산의 비는 사용되는 기재 오일의 성질에 따라 달라지지만, 일반적으로 25몰:75몰 내지 100몰:0몰이다.

폴리알킬렌 폴리아민 및 카르복실산의 반응을 200 내지 220℃의 온도에서 2 내지 3시간 동안 수행하여 원하는 아마이드를 얻는다. 모노카르복실산의 사용량은 바람직하게는 폴리알킬렌 폴리아민 몰 당 (≒1)몰 미만이다.

일본 특허 출원 제5-46878호 공보에는 폴리알킬렌 폴리아민을, 20 내지 100 몰%의 불포화 모노카르복실산 및 80 내지 0 몰%의 분지의 포화 모노카르복실산으로 구성된 지방산과 반응시킴으로써 얻어지는 조성물이 개시되어 있으며, 윤활유의 저장 안정성 및 슬러지 분산능이 상기 조성물에 의해 개선되어 불용성의 정착성 물질의 생성이 억제될 수 있음이 개시되어 있다. 일반적으로, 이러한 종류의 아마이드는 일본 특허 출원 공개 공보 제39-3115호 및 제5-46878호에 기재되어 있는 바와 같이 오일의 열화로 인하여 형성되는 오일 중에 불용성인 슬러지를 분산시키는 기능을 가지지만, 상기 아마이드는 또한, 윤활유 중에 포함된 수 내용물을 분산시키는 기능을 가져 윤활유의 내산화성을 극히 저하시키는 경향도 있다. 그러나, 본 발명에 있어서, 마모방지제 성분으로 산성 인산 에스테르의 아민염 또는 산성 티오포스포산 에스테르의 아민염의 병용에 의해 내산화성의 저하가 크게 개선될 수 있음이 밝혀졌다. 또한, 본 발명에서 사용되는 폴리아미드 가 큰 녹 방지성, 및 수압 실린더의 로드 및 봉인 사이의 마찰을 감소시켜 실린더 작동성을 원활하게 하는 기능을 가진다는 것을 또한 밝혀내었다. 공업용 기계에 있어서 윤활유로 사용하는 숙신산의 부분 에스테르의 종래의 녹 방지제에 있어서, 엔진 오일과 같은 알칼리 토금속염 포함 윤활유가 포함될 경우, 슬러지가 형성되어 필터를 막아버리고, 내마모제의 마모 방지성 및 극압 제제의 하중 저항 성능에 악영향을 주는 문제점이 발생할 수 있다. 그러나, 본 발명의 폴리아미드형 녹 방지제는 알칼리 토금속염의 포함시 슬러지의 생성을 발생시키지 않으며, 본 발명의 내마모제의 병용이 내마모성 및 하중 운반 성능에 악영향을 주지 않는 것으로 밝혀졌다. 폴리알킬렌 폴리아민 및 모노카르복실산의 반응에 얻어지는 폴리아미드의 첨가량은 윤활유의 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 1 중량부, 바람직하게는 0.02 내지 0.5 중량부이다. 첨가량이 0.01 중량부 미만일 경우, 녹 방지성, 및 수압 실린더의 로드 및 봉인 사이의 마찰을 감소시키는 기능이 충분하지 못하다. 상기 첨가량이 1 중량부를 초과할 경우, 윤활 성능은 충족되지만, 내산화성이 저하되기 때문에 바람직하지 못하다.

본 발명의 윤활유 조성물의 성능을 더욱 개선시키기 위하여, 일반적으로 사용되는 여러 보조 첨가제를 필수 성분 외에도 필요에 따라 사용할 수 있다. 예를 들어, 윤활유에 있어서의 공지된 첨가제, 예를 들어 산화방지제, 금속 탈활제, 극압 제제, 유점 제제, 소포제, 점도 지수 개선제, 유동점 강하제, 청정 분산제, 녹방지제, 및 내산화제가 있다.

아민형의 산화방지제의 예로는 디알킬디페닐아민, 예를 들어 p,p'-디옥틸디페닐아민 (Seiko chemical Co., Ltd.제의 Nonflex 00-3), p,p'-디-a-메틸벤질디페닐아민 및 N-p-부틸페닐-N-p'-옥틸페닐아민, 모노알킬디페닐아민, 예를 들어 모노-t-부틸디페닐아민 및 모노옥틸디페닐아민, 비스(디알킬페닐)아민, 예를 들어 디(2,4-디에틸페닐)아민 및 디(2-에틸-4-노닐페닐)아민, 알킬페닐-1-나프틸아민, 예를 들어 옥틸페닐-1-나프틸아민 및 N-t-도데실페닐-1-나프틸아민, 아릴나프틸아민, 예를 들어 1-나프틸아민, 페닐-1-나프틸아민, 페닐-2-나프틸아민, N-헥실페닐-2-나프틸아민 및 N-옥틸페닐-2-나프틸아민, 페닐렌디아민, 예를 들어 N,N'-디이소프로필-p-페닐렌디아민 및 N,N'-디페닐-p-페닐렌디아민, 및 페노티아진, 예를 들어 페노티아진 (Hodogaya Chemical Co., Ltd.제의 Phenothiazine) 및 3,7-디옥틸페노티아진을 들 수 있다.

황 형태의 산화방지제의 예로는 디알킬술폰파이드, 예를 들어 디도데실술폰파이드 및 디옥타데실술폰파이드, 티오디프로피온산 에스테르, 예를 들어 디도데실 티오디프로피오네이트, 디옥타데실 티오디프로피오네이트, 디미리스틸 티오디프로피오네이트 및 도데실옥타데실 티오디프로피오네이트, 그리고 2-메르캅토벤조이미다졸을 들 수 있다.

페닐형의 산화방지제의 예로는 2-t-부틸페닐, 2-t-부틸-4-메틸페닐, 2-t-부틸-5-메틸페닐, 2,4-디-t-부틸페닐, 2,4-디메틸-6-t-부틸페닐, 2-t-부틸-4-메톡시페닐, 3-t-부틸-4-메톡시페닐, 2,5-디-t-부틸히드로퀴논 (Kawaguchi Chemical Co. Ltd.제의 Antage DBH), 2,6-디-t-부틸페닐, 2,6-디-t-부틸-4-알킬페닐, 예를 들어 2,6-디-t-부틸-4-메틸페닐 및 2,6-디-t-부틸-4-에틸페닐, 2,6-디-t-부틸-4-알콕시페닐, 예를 들어

2,6-디-*t*-부틸-4-메톡시페놀 및 2,6-디-*t*-부틸-4-에톡시페놀, 3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질메르캅타도옥살 아세타이드, 알킬-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 예를 들어 *n*-옥틸대실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 (Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.의 Yoshinox SS), *n*-도데실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트 및 2'-메틸헥실-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트, 2,6-디-*t*-부틸-4-디메틸아미노-*p*-크레졸, 2,2'-메틸렌비스(4-알킬-6-*t*-부틸페놀), 예를 들어 2,2'-메틸렌비스(4-메틸-6-*t*-부틸페놀) (Kawaguchi Chemical Co., Ltd.의 Antage W-400) 및 2,2'-메틸렌비스(4-에틸-6-*t*-부틸페놀) (Kawaguchi Chemical Co., Ltd.의 Antage W-500), 비스페놀, 예를 들어 4,4'-부틸렌 비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀) (Kawaguchi Chemical Co., Ltd.의 Antage W-300), 4,4'-메틸렌비스(2,6-*t*-부틸페놀) (Shell Japan, Inc.의 Iloxox 220AH), 4,4'-비스(2,6-디-*t*-부틸페놀), 2,2-(디-*p*-히드록시페닐)프로판, (Shell Japan, Inc.의 Bisphenol A), 2,2-비스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로판, 4,4'-시클로헥실렌 비스(2,6-*t*-부틸페놀), 헥사메틸렌 글리콜 비스[3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)프로피오네이트] (Ciba Specialty Chemicals, Inc.의 Irganox 1109), 트리메틸렌 글리콜 비스[3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오네이트] (Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.의 Tominox 917), 2,2'-티오-[디에틸-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐) 프로피오네이트] (Ciba Specialty Chemicals, Inc.의 Irganox 1115), 3,9-비스[1,1-디메틸-2-[3-(3-*t*-부틸-4-히드록시-5-메틸페닐)프로피오닐옥시]-에틸]-2,4,8,10-테트라카사파로[5,5]운데칸 (Sumitomo Chemical Industries, Ltd.의 Sunilizer GABO), 4,4'-티오비스(3-메틸-6-*t*-부틸페놀) (Kawaguchi Chemical Co., Ltd.의 Antage RC) 및 2,2'-티오비스(4,6-디-*t*-부틸레소르산), 폴리페놀, 예를 들어 테트라키스[메틸렌-3-(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-프로피오네이트]메탄 (Ciba Specialty Chemicals, Inc.의 Irganox 1101), 1,1,3-트리스(2-메틸-4-히드록시-5-*t*-부틸페놀)부탄 (Yoshitomi Pharmaceutical Industries, Ltd.의 Yoshinox 930), 1,3,5-트리메틸-2,4,6-트리스(3,5-디-*t*-부틸-4-히드록시벤질)-벤젠 (Shell Japan, Inc.의 Iloxox 330), 비스[3,3'-비스(4'-히드록시-3'-*t*-부틸페닐)부탈산] 글리콜 이소테르, 2-(3',5'-디-*t*-부틸-4-히드록시페닐)-메탈-4-(2',4'-디-*t*-부틸-3'-히드록시페닐)메탈-6-*t*-부틸페놀 및 2,6-비스(2'-히드록시-3'-*t*-부틸-5'-메틸벤질)-4-메틸페놀, *p*-*t*-부틸페놀 및 포름알데하이드의 축합 생성물, 및 *p*-*t*-부틸페놀 및 이소테르알데하이드의 축합 생성물을 들 수 있다.

인 형태의 산화방지제의 예로는 트리아텡포스파이트, 예를 들어 트리페닐포스파이트 및 트리크레실포스파이트, 트리알킬포스파이트, 예를 들어 트리옥타데실포스파이트 및 트리데실포스파이트, 및 트리데실트리티오포스파이트를 들 수 있다.

상기 산화방지제는 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 2.0 중량부의 양으로 배합된 형태로, 또는 단독으로 사용될 수 있다.

본 발명의 조성물과 함께 사용될 수 있는 금속 탈황제의 예로는 벤조트리아졸 유도체, 예를 들어 벤조트리아졸, 4-알킬-벤조트리아졸, 예를 들어 4-헥실-벤조트리아졸 및 4-에틸-벤조트리아졸, 5-알킬-벤조트리아졸, 예를 들어 5-에틸-벤조트리아졸 및 5-에틸-벤조트리아졸, 1-알킬-벤조트리아졸, 예를 들어 1-디옥틸아미노메틸-2,3-벤조트리아졸, 및 1-알킬-몰루트리아졸, 몰루트리아졸, 예를 들어 1-디옥틸아미노메틸-2,3-몰루트리아졸; 벤조이미다졸 유도체, 예를 들어 벤조이미다졸, 2-(알킬디티오)-벤조이미다졸, 예를 들어 2-(옥틸디티오)-벤조이미다졸, 2-(데실디티오)-벤조이미다졸 및 2-(도데실디티오)-벤조이미다졸, 및 2-(알킬디티오)-몰루이미다졸, 예를 들어 2-(옥틸디티오)-몰루이미다졸, 2-(데실디티오)-몰루이미다졸 및 2-(도데실디티오)-몰루이미다졸; 인다졸 유도체, 예를 들어 인다졸, 4-알킬-인다졸, 5-알킬-인다졸; 벤조티아졸 유도체, 예를 들어 벤조티아졸, 2-메르캅토벤조티아졸 (Chiyoda Chemical Industries, Ltd.의 Thiolite B3100), 2-(알킬디티오)벤조티아졸, 예를 들어 2-(헥실디티오)벤조티아졸 및 2-(옥틸디티오)벤조티아졸, 2-(알킬-디티오)몰루티아졸, 예를 들어 2-(헥실디티오)몰루티아졸 및 2-(옥틸디티오)몰루티아졸, 2-(N,N-디알킬디티오카르바밀)벤조티아졸, 예를 들어 2-(N,N-디에틸-디티오카르바밀카르바밀)벤조티아졸, 2-(N,N-디부틸-디티오카르바밀)벤조티아졸 및 2-(N,N-디헥실-디티오카르바밀)벤조티아졸, 및 2-(N,N-디알킬디티오카르바밀)몰루티아졸, 예를 들어 2-(N,N-디에틸디티오카르바밀)몰루티아졸, 2-(N,N-디부틸디티오카르바밀)몰루티아졸 및 2-(N,N-디헥실디티오카르바밀)몰루티아졸; 벤족사졸 유도체, 예를 들어 2-(알킬디티오)벤족사졸, 예를 들어 2-(옥틸디티오)벤족사졸, 2-(데실디티오)벤족사졸, 및 2-(도데실디티오)벤족사졸, 및 2-(알킬-디티오)몰루옥사졸, 예를 들어 2-(헥실디티오)몰루옥사졸, 2-(데실디티오)몰루옥사졸 및 2-(도데실디티오)몰루옥사졸; 티아디아졸 유도체, 예를 들어 2,5-비스(알킬디티오)-1,3,4-티아디아졸, 예를 들어 2,5-비스-(헥실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(노보틸디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(도데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 및 2,5-비스(옥타데실디티오)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(N,N-디알킬디티오카르바밀)-1,3,4-티아디아졸, 예를 들어 2,5-비스(N,N-디에틸디티오카르바밀)-1,3,4-티아디아졸, 2,5-비스(N,N-디부틸디티오카르바밀)-1,3,4-티아디아졸, 및 2,5-비스(N,N-디헥실디티오카르바밀)-1,3,4-티아디아졸, 및 2-N,N-디알킬-디티오카르바밀-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 예를 들어 2-N,N-디부틸디티오카르바밀-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸, 및 2-N,N-디옥틸디티오카르바밀-5-메르캅토-1,3,4-티아디아졸; 및 트리아졸 유도체, 예를 들어 1-알킬-2,4-트리아졸, 예를 들어 1-디옥틸아미노메틸-2,4-트리아졸을 들 수 있다.

상기 금속 합합재는 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 0.5 중량부의 양으로 배합된 형태로, 또는 단독으로 사용될 수 있다.

소포제의 예로는 유기실리케이트, 예를 들어 디메틸폴리실록산, 디에틸실리케이트 및 플루오로실리콘과, 비-실리콘 소포제, 예를 들어 폴리머와 이크릴레이트를 들 수 있다. 그의 첨가량은 기체 오일 100 중량부 0.0001 내지 0.1 중량부일 수 있으며, 이들 중 적어도 하나는 또는 배합된 형태로 사용될 수 있다.

점도 지수 개선제의 예로는 비-분산형 점도 지수 개선제, 예를 들어 폴리메타크릴레이트 및 올레핀 공중합체, 예를 들어 에틸렌-프로펜계 공중합체 및 스티렌-디엔 공중합체, 및 분산형 점도 지수 개선제, 예를 들어 상기 중합체와 질소 함유 단량체를 공중합시킴으로써 기재 오일 100 중량부 당 0.05 내지 20 중량부 수 있다.

유점성 강화제의 예는 폴리메타크릴레이트형 중합체를 포함한다. 그의 첨가량은 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 5 중량부일 수 있다.



점점 분산제의 예는 금속 세제, 예를 들어 중성 또는 염기성 알칼리 토금속 술포네이트, 알칼리 토금속 페네이트 및 알칼리 토금속 살리실레이트, 및 무회분 분산제, 예를 들어 알케닐숙신아이드, 알케닐 숙신산 에스테르, 및 중소 화합물 또는 황 화합물로 개질된 생성물을 포함한다. 그의 첨가량은 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 1 중량부일 수 있으며, 이들은 단독으로, 또는 배합된 형태로 사용될 수 있다.

극압 제제 및 유성 제제의 예로는 황 극압 제제, 예를 들어 디알킬술포나이드, 디벤질술포나이드, 디알킬폴리술포나이드, 디벤질술포나이드, 알킬메르캅탄, 디벤조티아펜 및 2,2'-디티오비스(벤조티아졸), 인 극압 제제, 예를 들어 트리알킬 포스페이트, 트리아릴 포스페이트, 트리알킬 포스페이트, 트리알킬 포스파이트, 트리알킬 포스파이트, 디알킬 히드로겐포스파이트 및 트리알킬 트리티오포스파이트, 지방족 유성 제제, 예를 들어 지방산 아마이드 및 지방산 에스테르, 및 아민 유성 제제, 예를 들어 1차, 2차 또는 3차 알킬아민 및 알킬렌옥사이드 부가 알킬아민을 들 수 있다. 이러한 극압 제제 및 유성 제제는 기재 오일 100 중량부 당 0.1 내지 2 중량부의 양으로 배합된 형태, 또는 단독으로 사용될 수 있다.

충분한 녹방지 성능은 대부분의 경우 단지 본 발명의 조성물만의 사용에 의해 얻어질 수 있다. 추가의 녹방지 성능이 사용 조건에 따라 필요할 경우, N-알킬사르코신산, 알킬레이트 페녹시아세트산, 이미다졸린, King Industries, Ltd. 제의 K-Corr 100, 및 그의 알칼리 토금속염 또는 아민염, 일본 특허 출원 제6-200268호 공보에 기재되어 있는 N-아실-N-알킬사르코신아이드파라핀산 에스테르, 및 EP080116A1에 기재되어 있는 인산 에스테르의 알칼리 토금속염이 알칼리 토금속염의 포함에 따른 여과성의 염화 없이 사용될 수 있다. 상기 녹방지제는 기재 오일 100 중량부 당 0.01 내지 2 중량부의 양으로 배합된 형태로, 또는 단독으로 사용될 수 있다.

유화방지제의 예로는 일반적으로 윤활유의 첨가제로 사용되는 것을 들 수 있다. 그의 첨가량은 기재 오일 100 중량부 당 0.0005 내지 0.5 중량부일 수 있다.

본 발명의 윤활유 조성물은 이상적으로는 유압 조작용 오일 조성물로 사용된다. 그러나, 본 윤활유 조성물은 다른 용도, 예를 들어 루스 (tooth) 기어용의 오일 조성물, 컴프레서용의 오일 조성물, 터빈용의 오일 조성물 및 베어링용의 오일 조성물에도 또한 유용하다.

#### 실시예

본 발명에 따른 유압 조작용 오일은 하기의 실시예와 관련하여 추가로 상술되어 있으며, 본 발명은 이로만 국한되지 않는다. 31mm<sup>2</sup>/s(40°C)의 동점도를 갖는 수소화 정제 기재 오일을 기재 오일로 사용하였고, 여기에 하기의 성분들은 첨가하여 마모방지제 및 녹방지제를 함유하지 않은 기재 윤활유 조성물을 제조하였다. 실시예에 대한 표 1에서 나타난 마모방지제 및 녹방지제 및 비교예에 대한 표 2 및 3에 나타난 마모방지제 및 녹방지제를 기재 윤활유 조성물에 첨가하여, 32mm<sup>2</sup>/s(40°C)의 동점도를 갖는 시료오일을 제조하였다. 실시예 1 내지 5 및 비교예 1 내지 8의 시료오일에 첨가된 성분들의 양은 중량부로 나타내었다.

#### 기재 윤활유 조성

수소화 정제 기재 오일(동점도:31mm <sup>2</sup> /s(40°C))	92.27 중량부
아민 산화방지제(N-p-부틸페닐-N-p'-옥틸벤질)-아민	0.1 중량부
페닐 산화방지제(Ethyl Corp 사제 Hitec4733)	0.5 중량부
벤조트리아졸 금속 탈활제 (Ciba Specialty Chemicals, Inc.사제 Irgamet 39)	0.1 중량부
티아디아졸 금속 탈활제 (Oronite Corp 사제 Elco 461)	0.05 중량부

본 발명에 따른 윤활유 조성물(실시예 1 내지 5) 및 비교를 위하여, 성분(A)를 함유하지 않는 윤활유 조성물(비교예 1), 성분(B)를 함유하지 않는 윤활유 조성물(비교예 2) 또는 성분(C)를 함유하지 않는 윤활유 조성물(비교예 3 및 4)를 표 1 및 2에 나타난 조성물 이용하여 제조하였다. 더욱이, 본 발명의 마모방지제 및 녹방지제의 배합을 대신 종상의 마모방지제 및 녹방지제를 함유하는 윤활유 조성물(비교예 5 내지 8)을 표 3에 나타난 조성물 이용하여 제조하였다. 후술된 다양한 성능 평가실험을 상기의 실시예 및 비교예에 대하여 실시하였다. 얻어진 결과는 표 4 내지 6에 나타내었다. 비교를 위하여, 동일한 성능 평가 실험을 시판되는 유압 조작용 아연형 마모방지 오일 및 유압 조작용 비아연형 오일(비교예 9 및 10)에 대하여 실시하였다. 또한 얻어진 결과는 표 7에 나타내었다. 실시예 및 비교예에서, 다양한 성능 평가시험을 하기의 방법으로 실행하였다.

#### 여과성 시험

물 또는 과염기성 금속염의 혼입에 대한 필터의 막힘(clogging)의 발생을 평가하였다. 과염기성 금속염으로서 0.15g의 살리실산칼슘(칼슘함량 :6.0 중량%, 총염기수 :160 mgKOH/g) 및 0.3g의 물을 실온에서 300g의 시료오일과 함께 혼합하여 밀봉한후, 이것을 70°C에서 96 시간동안 인큐베이터에서 정치시킨후, 이어서 실온에서 24 시간동안 정치시켰다. 물 또는 과염기성 금속염을 함유하는 시료오일 300ml를 660 mmHg의 격차압력에서 기공직경 1.2 마이크로미터를 갖는 막필터(직경 47mm)를 통해 여과시킨후 여과에 필요한 여과시간(초)를 측정하였다. 또한 물 및 과염기성 금속염을 함유하지 않는 오일시료 300ml를 여과시키는데 필요한 시간(초)를 측정하였고, 물 및 과염기성 금속염을 함유하는 시료오일의 여과시간 대 물 또는 과염기성 금속염을 함유하지 않는 시료오일의 여과시간의 비를 얻었다. 비율이 두배를 초과하면, 필터가 실제의 막압장치에서 초기단계에 막히는 경향이 있다.

#### 녹방지시험

시료오일의 녹방지 성능을 평가하기 위하여, 녹방지 시험을 ASTM D665 에 따라 60℃ 에서 24 시간동안 인 공해수에서 실시하였고, 강철시험편에 녹이 형성되었는지 여부에 대하여 조사하였다. German Standard DIN51524(part2) 에서는 이 시험시 녹이 생기지 않을 것이 요구된다.

#### 환유회시험

시료오일의 수분리성을 ASTM D1401에 따라 평가하였다. 40ml의 시료오일 및 40ml의 순수를 시험관에 넣어 54℃ 에서 5 분간 교반시켰다. 이어서, 완전히 물과 오일을 분리시키는데 필요한 시간(분)을 측정하였다. GM (General Motors) Standard 의 LH03-1-94 에서는, 물로부터 오일을 분리시키는 시간은 30 분 이하일 것이 요구된다.

#### 열안정성 시험

시료오일의 열안정성은 Cincinnati Milacron, Inc (U.S) 사의 윤활유 구입기준에 따라 평가하였다 (10-SP-80160-3). 촉매로서 쇠막대 및 구리막대를 200ml 의 시료오일에 침지시킨후, 이것을 135℃ 의 오븐에서 168 시간동안 경치시키고, 시료 오일을 기공직경 8 마이크로미터의 막필터로 여과하여 형성된 슬러지의 중량을 측정하였다. Cincinnati Milacron, Inc 사에 의해 정의된 오일의 P-68,P-69 및 P-70 에 따르면, 슬러지의 양은 100ml 당 25mg 이하일 것이 요구된다.

#### 산화 안정성 시험

시료오일의 산화 안정성은 ASTM D4310 에 따라 평가하였다. 촉매로서 철코일 및 구리코일을 300ml 의 시료오일에 침지시켰다. 추가로 60ml 의 물을 첨가하고, 3 l/m 의 산소를 95℃ 에서 시료오일에 순차하여 1,000 시간동안 산화시험을 실시하였다. 시험종료후, 시료오일을 기공직경 5 마이크로미터의 막필터로 통해 여과하여 형성된 슬러지의 중량을 측정하였다. 더욱이, 구리 및 철에 대한시료오일의 부식성을 평가하기 위하여, 오일상, 수상 및 시험후 슬러지내 구리 및 철의 함량(mg)을 방사스펙트럼분석으로 측정하였다. Denison Corp 사에 의해 정의된 유압 조작용 오일에 대한 기준에 따르면, 형성되는 슬러지의 양은 HF-0 에서 200mg 이하이고, HF-1 에서는 100mg 이하이며, 부식된 구리의 양 및 부식된 철의 양은 모두 50mg 이하일 것이 요구된다.

#### 가수분해 안정성시험

시료오일의 가수분해 안정성은 ASTM D2619에 따라 평가하였다. 촉매로서 구리판을 시료오일 75ml 및 물 25ml를 함유하는 병에 침지시켜 밀봉시킨후, 병을 93℃ 에서 48 시간동안 회전시켰다. 시험의 종결후, 구리판의 중량손실 및 수상의 산값을 측정하였다. Denison Corp 사에 의해 정의된 액압 작업용 오일에 대한 Standard HF-0 및 GM (General Motors) 의 Standard LH-03-1-94에 따르면, 구리판의 손실은 0.2 mg/cm<sup>2</sup> 이하가, 수상의 산값은 4 mgKOH 이하일 것이 요구된다.

#### FZG 기어 시험

기어 장치용 시료오일의 윤활 성능은 ISO/WD14635-1 에 따라 평가하였다. 작업은 90℃ 의 초기 오일 온도 및 각 하중단계에 대해 15분간의 1450rpm 의 모터 회전수에서 기어 A 를 이용하여 실시하였고, 하중의 단계를 증가시키면서, 시험 기어의 린니 표면에 시징(seizing)이 형성된 하중의 단계를 측정하였다. German Standard DIN51524(part 2)에 따르면, 시징이 형성된 하중의 단계가 10 등급 이상인 유압 조작용 내마모성 오일이 요구된다.

#### 우레탄 봉인(seal) 마찰시험

액압실린더의 로드와 우레탄 봉인사이의 시료 오일의 마찰특성을 Cincinnati Milacron, Inc. (이전 ASTM D 2877) 의 슬립-스틱 시험장치를 이용하여 평가하였다. 시료오일은 강철 시험편 및 우레탄 시험편(NOK 사제 U801)사이에 도포하고, 등마찰계수를 1.27 mm/분의 슬라이딩 속도 및 22.4 kgf 의 하중에서 측정하였다. 0.6 을 초과하는 등마찰 계수를 보이는 윤활유에 있어서, 실제 액압실린더의 봉인과 로드 사이의 마찰은 커지며, 사용시 봉인의 빠른 열화 및 비정상적 진동과 같은 문제점이 발생한다.

#### 날개형 펌프 시험

날개형 펌프용의 시료 오일의 마모 방지 성능을 Vickers 35VQ-25A를 사용하여 평가하였다. 펌프 시험을, 65℃의 오일 온도, 2,400 rpm의 회전수 및 210 kgf/cm<sup>2</sup>의 압력에서 50시간 동안 수행하여, 시험 후의 날개 및 고리(ring)의 마모량을 측정하였다. Vickers Corp.사에 의해 정의된 M-2950-S 표준에 따르면, 마모량은 90 mg 이하일 것이 요구된다.

#### [피스톤 펌프 시험]

날개형 펌프에 있어서, 주요 슬라이딩 부재로서의 날개 및 고리는 강으로 구성되어 있는 반면, 피스톤 펌프에 있어서 주요 슬라이딩 부재는 일반적으로 강 및 구리 합금 으로 구성되어 있다. 따라서, 날개형 펌프에 있어서, 윤활유의 내마모성이 강 쌍(pairs) 사이에서의 슬라이딩에 요구되는 반면, 피스톤 펌프에 있어서, 윤활유의 내마모성은 강 및 구리 합금 재료들 사이의 슬라이딩에 요구된다. 시료 오일의 내마모 성능은 Komatsu Corp.사에 의해 제조되는 경사판형 탠덤 피스톤 펌프 (HPV35+35)를 사용함으로써 평가하였다. 내구성 시험은, 하기 조건 하에 500 시간 동안 후방측의 펌프에 하중을 인가함으로써 수행하였으며, 시험의 완료 후, 후방측의 펌프의 피스톤 및 실린더의 마모량(mg)을 측정하였다.

#### 시험 조건:

입력 사이클:

하중 없이 2초, 및 320 kgf/cm<sup>2</sup>에서 3초

**유통량**

하중 없이 65 L/분, 및 320 kgf/cm<sup>2</sup>에서 43 L/분.

회전수: 2,100 rpm

온도: 95℃

상기 시험에 있어서, 마모량이 1,500 mg을 초과할 경우, 펌프의 유통량이 저하되고, 압력 변동 및 소음이 커지게 된다. 그 결과, 피스톤 펌프의 유통에 있어서 문제가 발생할 위험이 있다.

[표 1]

실시예	1	2	3	4	5
기재 오일 조성물(중량%)	99.35	99.3	99.5	99.5	99.38
성분 A-1					
트리페닐포스포로티오네이트(중량%)	0.5	0.5	0.3	-	0.3
성분 A-2					
0,0-디이소프로필-디티오포스포릴에틸프로피오네이트(중량%)	-	-	-	0.4	0.2
성분 B-1					
디-2-에틸헥실 산성 인산에스테르의 라우릴 모노에탄올 아민염(중량%)	0.05	-	0.05	-	0.02
성분 B-2					
디-4-에틸-2-펜틸디티오인산 에스테르의 분자 C9-C12의 아민염(중량%)	-	0.1	0.05	-	0.05
성분 C					
테트라에틸렌 펜타민, 스테아르산 및 이소스테아르산 중 폴리아미드(물비=1:3.5/2:3.5/2)(중량%)	0.1	0.1	0.1	0.1	0.05

[표 2]

비교예	1	2	3	4
기재 오일 조성물(중량%)	99.8	99.4	99.4	99.6
성분 A-1				
트리페닐포스포로티오네이트(중량%)	-	0.5	0.5	-
성분 A-2				
0,0-디이소프로필-디티오포스포릴에틸프로피오네이트(중량%)	-	-	-	0.4
성분 B-1				
디-2-에틸헥실 산성 인산에스테르의 라우릴 모노에탄올 아민염(중량%)	-	-	-	-
성분 B-2				
디-4-에틸-2-펜틸디티오인산 에스테르의 분자 C9-C12의 아민염(중량%)	0.1	-	0.1	-
성분 C				
테트라에틸렌 펜타민, 스테아르산 및 이소스테아르산 중 폴리아미드(물비=1:3.5/2:3.5/2)(중량%)	0.1	0.1	-	-

[표 3]

비교예	5	6	7	8
기재 오일 조성물(중량%)	99.3	99.4	99.15	99.55

성분 A-1 트리페닐 포스포로티오네이트(중량%)	-	0.5	0.5	-
성분 A-2 0,0-디이소프로필-디티오포스포알데하이드 피오네이트(중량%)	-	-	-	0.4
성분 B-1 다-2-메틸헥실 산성 인산에스테르의 라우릴 모노에탄올 아민염(중량%)	-	-	-	-
성분 B-2 다-4-메틸-2-펜틸디티오인산 에스테르의 분 자 C9-C12의 아민염(중량%)	-	-	-	-
성분 C 테트라에틸렌 펜타민, 스테아르산 및 이소 스테아르산 중 폴리이미드( 몰비=1:3.5/2:3.5/2)(중량%)	-	-	-	-
중재의 성분 A 디벤질 디술파이드(중량%)	0.3	-	-	-
트라이클로실포스페이트(중량%)	0.3	-	0.3	-
중재의 성분 B n-옥틸 산성 인산에스테르의 트리데실 아민 염(중량%)	0.1	-	-	-
메틸 산성 인산에스테르의 라우릴 아민염( 중량%)	-	0.05	-	-
중재의 성분 C 알케닐 숙신산 반 에스테르(중량%)	-	0.05	-	-
N-올레일시르코산(중량%)	-	-	0.05	0.05

[표 4]

실시예	1	2	3	4	5
여과성 시험	1.06	1.02	1.04	1.01	1.01
Ca <sup>+</sup> 를 첨가 오일의 여과시간(s) / 비첨가 오일의 여과시간(s)					
녹방지 시험	불	불	불	불	불
인공해수, 24시간, 60℃	없음	없음	없음	없음	없음
내유화성 시험	5	5	5	10	5
물 및 오일 분리 시간(분)					
열안정성 시험	2	4	2	5	4
슬러지 중량(mg)/100ml					
산화 안정성 시험					
슬러지 중량(mg)	35	37	42	88	53
구리 부식 중량(mg)	1	1	1	1	1
철 부식 중량(mg)	1	1	1	15	2
가수분해 안정성 시험					
수상의 산가(mgKOH)	2.0	2.9	1.7	3.5	3.1
구리의 중량 손실(mg/cm <sup>2</sup> )	0.01	0.01	0.00	0.02	0.01
FZG 기어 시험	12	>12	12	11	12
손상 형상 하중(단계)					
우레탄 봉인 마찰 시험	0.35	0.34	0.33	0.34	0.35
동마찰 계수					

날개형 펌프 시험(날개 및 고리의 총 마모량(mg))	20	18	12	26	15
피스톤 펌프 시험(실린더 및 피스톤의 총 마모량(mg))	348	490	453	726	289

[표 5]

비교예	1	2	3	4
여과성 시험	1.07	1.01	8.57	1.04
Ca+를 첨가 오일의 여과시간(s)/비첨가 오일의 여과시간(s)				
녹방지 시험	불	불	불	불
인공해수, 24시간, 60℃	없음	없음	형성됨	형성됨
내유화성 시험	5	40	10	5
물 및 오일 분리 시간(분)				
열안정성 시험	2	1	15	8
슬러지 중량(mg)/100ml				
산화 안정성 시험				
슬러지 중량(mg)	33	28	250	1,207
구리 부식 중량(mg)	1	1	1	2
철 부식 중량(mg)	1	1	203	413
가수분해 안정성 시험				
수상의 산가(mgKOH)	2.8	1.0	3.5	4.2
구리의 중량 손실(mg/cf)	0.01	0.01	0.01	0.02
FZG 기어 시험	9	8	>12	11
손상 형성 하중(단계)				
우레탄 봉인 마찰 시험	0.35	0.35	1.10	1.20
동마찰 계수				
날개형 펌프 시험(날개 및 고리의 총 마모량(mg))	>250	>250	25	31
피스톤 펌프 시험(실린더 및 피스톤의 총 마모량(mg))	>4,000	884	647	1,253

비교예 1 및 2는 FZG 기어 시험 및 날개형 펌프 시험에서 충분한 성능을 나타낼 수 없었으며, 독일 표준 DIN51524 (파트 2) 및 Vickers 표준 W-2950-S를 통과하지 못하였다. 비교예 1에 있어서, 다량의 마모가 피스톤 펌프 시험에서 발생하였으며 피스톤 펌프로의 적용성에서 문제가 있었다. 비교예 2는 내유화성에서 문제가 있었으며 GM 표준 LH-03-1-94를 통과하지 못하였다.

비교예 3은 여과성 시험, 녹방지 시험, 및 우레탄 봉인 마찰 시험에 있어서 충분한 성능을 나타낼 수 없었다. 비교예 3에서는 산화 안정성 시험에서 다량의 녹이 형성되었으며, 유압 조작용 오일에 대한 Denison 표준 HF-0 및 HF-1과, DIN51524 (파트 2)를 통과하지 못하였다.

실시에 4는 녹방지 시험, 산화 안정성 시험, 가수분해, 안정성 시험 및 우레탄 봉인 마찰 시험에서 충분한 성능을 나타낼 수 없었으며, 유압 조작용 오일에 대한 Denison 표준 HF-0 및 HF-1과, DIN51524 (파트 2)를 통과하지 못하였다.

[표 6]

비교예	5	6	7	8
여과성 시험	>10	>10	1.02	1.04
Ca+를 첨가 오일의 여과시간(s)/비첨가 오일의 여과시간(s)				
녹방지 시험	불	불	불	불
인공해수, 24시간, 60℃	없음	없음	없음	없음

내유화성 시험	10	10	5	5
물 및 오일 분리 시간(분)				
열안정성 시험	40	32	6	15
슬러지 중량(mg)/100ml				
산화 안정성 시험				
슬러지 중량(mg)	50	41	33	330
구리 부식 중량(mg)	2	2	4	5
철 부식 중량(mg)	1	1	2	228
가수분해 안정성 시험				
수상의 산가(mgKOH)	5.0	3.5	1.6	4.5
구리의 중량 손실(mg/cm <sup>2</sup> )	0.01	0.01	0.01	0.01
FZG 기어 시험	12	12	8	9
손상 형성 하중(단계)				
우레탄 봉인 마찰 시험	0.90	1.18	0.55	0.50
등마찰 계수				
날개형 펌프 시험(날개 및 고리의 총 마모량(mg))	15	28	>250	92
피스톤 펌프 시험(실린더 및 피스톤의 총 마모량(mg))	>4,000	567	507	845

[표 7]

비교예	9	10
여과성 시험	1.03	>10
Ca+를 첨가 오일의 여과시간(s)/비첨가 오일의 여과시간(s)		
녹방지 시험	녹	녹
인공해수, 24시간, 60℃	없음	없음
내유화성 시험	5	5
물 및 오일 분리 시간(분)		
열안정성 시험	8	20
슬러지 중량(mg)/100ml		
산화 안정성 시험		
슬러지 중량(mg)	101	58
구리 부식 중량(mg)	120	1
철 부식 중량(mg)	2	2
가수분해 안정성 시험		
수상의 산가(mgKOH)	0.5	2.8
구리의 중량 손실(mg/cm <sup>2</sup> )	0.32	0.02
FZG 기어 시험	11	7
손상 형성 하중(단계)		
우레탄 봉인 마찰 시험	0.98	1.20
등마찰 계수		
날개형 펌프 시험(날개 및 고리의 총 마모량(mg))	48	>250
피스톤 펌프 시험(실린더 및 피스톤의 총 마모량(mg))	1,890	613

비교예 5는 여과성 시험, 가수분해 안정성 시험, 우레탄 봉인 마찰 시험, 및 열 안정성 시험에서 충분한 성능을 나타내지 못하였으며, Cincinnati Milacron, Inc.사에 의한 작동유를 위한 P-68 표준 및 Denison에 의한 HF-0 표준을 통과하지 못하였다. 또한, 다량의 마모가 피스톤 펌프 시험에서 형성되었다.

비교예 6은 여과성 시험 및 우레탄 봉인 마찰 시험에서 충분한 성능을 나타낼 수 없었으며, Cincinnati Milacron, Inc.사에 의한 작동유를 위한 P-68 표준을 통과하지 못하였다.

비교예 7은 FZG 기어 시험 및 날개형 펌프 시험에서 충분한 성능을 나타낼 수 없었으며, 독일 표준 DIN51524 (파트 2) 및 Vickers에 의한 M-2950-S 표준을 통과하지 못하였다.

비교예 8은 산화 안정성 시험, 가수분해 안정성 시험 및 FZG 기어 시험에서 충분한 성능을 나타낼 수 없었으며, Denison에 의한 HF-0 표준 및 HF-1 표준, 독일 표준 DIN51524 (파트 2) 및 Vickers에 의한 M-2950-S 표준을 통과하지 못하였다.

비교예 9는 산화 안정성 시험 및 가수분해 안정성 시험에서 Denison에 의한 HF-0 표준 및 HF-1 표준과, Vickers에 의한 M-2950-S 표준을 통과하지 못하였다.

비교예 10은 여과성 시험, FZG 기어 시험, 우레탄 봉인 마찰 시험 및 날개형 펌프 시험에서 문제점을 수반 하였으며, 독일 표준 DIN51524 (파트 2) 및 Vickers에 의한 MS-2950-S 표준을 통과하지 못하였다.

표 1에 나타난 조성물 및 표 4에 나타난 결과로부터, 본 발명의 윤활유 조성물이 녹방지성, 구리 및 철에 있어서의 내부식성, 여과성, 열산화 안정성, 날개 및 피스톤 펌프에 있어서의 내마모성, 액압 실린더에 있어서의 마모성 및 기어 요소에 대한 하중 능력 면에서 탁월하여, 유압 조작용 오일로서 요구되는 모든 성능을 충족시키는 성능을 나타낸다는 것이 명백하다. 반면, 본 발명에서 필요한 성분이 결여되어 있는 경우 (비교예), 및 구매가능한 아연형 오일 및 비-아연형 오일의 경우에는, 내마모성 작동유로서 필요한 성능 중 한가지 이상이 매우 열등하며, 따라서, 소형화되고, 고속 및 고압에서 작동되며, 정교한 최근의 액압 장치용 윤활유로 사용하기에는 문제가 있다.

#### 발명의 효과

본 발명의 윤활유 조성물은, 소형화되고, 고속 및 고압에서 작동되며 정교한 최근의 액압 장치에서의 사용을 포함하여, 환경 및 안전성 면에서 아연 디알킬디티오포스페이트를 함유하지 않으며, 윤활성, 내마모성, 여과성 및 녹방지성이 탁월하다. 이와 같이, 본 발명의 조성물은 Cincinnati Milacron, Inc., Denison, Vickers, GM 및 DIN의 표준에 의해 정의되는 작동유에 있어서의 모든 다양한 요구 성능을 충족시키며, 또한 여과성 및 우레탄 봉인 마찰성에서도 탁월한 성능을 나타낸다.

#### (57) 청구의 범위

##### 청구항 1

하기를 함유하는 윤활유 조성물:

(I) 윤활유의 기재 오일 100 중량부;

(II) 마모방지제로서,

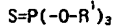
(i) (a) 하기 화학식 1로 표시되는 포스포로티오네이트 0.05 내지 10 중량부, 및 (b) 하기 화학식 2a로 표시되는 인 화합물의 아민 염 0.01 내지 1.0 중량부, 및/또는

(ii) 하기 화학식 3a로 표시되는 디티오포스페이트 0.05 내지 10 중량부;

(III) 녹 방지제로서,

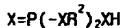
(a) 하기 화학식 4a로 표시되는 폴리알킬렌 폴리아민, 및 (b) 탄소수 4 내지 30의 카르복실산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리알킬렌 폴리아미드 0.01 내지 1.0 중량부;

[화학식 1]



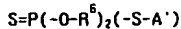
(식 중, R<sup>1</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타냄)

[화학식 2a]



(식 중, X는 황 원자 및/또는 산소 원자를 나타내고; R<sup>2</sup>는 탄소수 2 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타냄)

[화학식 3a]



(식 중, R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬 및/또는 아릴기를 나타내고, A'은 임의로 하나 이상의 산소 원자를 추가로 포함하는 탄화수소를 나타냄)

[화학식 4a]



(식 중,  $R^{10}$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고;  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 및/또는 탄소수 1 내지 30의 히드록시알킬기를 나타내고;  $n$ 은 1 내지 10의 정수임).

청구항 2

제1항에 있어서,

(II) 마모방지제가

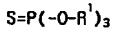
- (i) (a) 하기 화학식 1로 표시되는 포스포로티오네이트 0.05 내지 10 중량부; 및
- (b) 하기 화학식 2b로 표시되는 1종 이상의 인 화합물의 아민염 0.01 내지 1.0 중량부; 및/또는
- (ii) 하기 화학식 3b로 표시되는 디티오포스페이트 0.05 내지 10 중량부

이고;

(III) 녹방지제가 (a) 하기 화학식 4a로 표시되는 폴리알킬렌 폴리아민, 및 (b) 탄소수 4 내지 30의 카르복시산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리알킬렌 폴리이미드

인 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물;

[화학식 1]



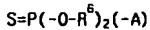
(식 중,  $R^1$ 은 탄소수 1 내지 18의 알킬기 및/또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기를 나타냄)

[화학식 2b]

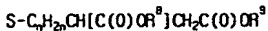
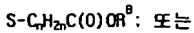


[식 중, X는 황 원자 또는 산소 원자를 나타내며, 여기서, X로 표시되는 적어도 2 내지 4개의 원자는 산소 원자이며, 다른 것은 황 원자일 수 있고;  $R^2$ 는 탄소수 2 내지 30의 알킬기를 나타내고;  $R^3$ ,  $R^4$  및  $R^5$ 는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 1 내지 5몰의 알킬렌 옥사이드기로부터 선택됨]

[화학식 3b]



[식 중,  $R^6$ 은 탄소수 6 내지 12의 아릴기 또는 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 나타내고; A는 하기 식:



(식 중,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 30의 알킬기로부터 선택된 기를 나타내고;  $n$ 은 0 내지 10의 정수임)

의 기로부터 독립적으로 선택된 기를 나타냄]

[화학식 4a]



(식 중,  $R^{10}$ 은 탄소수 1 내지 10의 알킬렌기를 나타내고;  $R^{11}$ ,  $R^{12}$  및  $R^{13}$ 은 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 10의 알킬기 및/또는 탄소수 1 내지 10의 히드록시알킬기를 나타내고;  $m$ 은 1 내지 10의 정수임).

청구항 3

제2항에 있어서,

(II) 마모방지제가

- (i) (a) 하기 화학식 1로 표시되는 포스포로티오네이트 0.05 내지 10 중량부; 및
- (b) 하기 화학식 2b로 표시되는 산성 인산 에스테르의 아민염 또는 산성 티오포스포산 에스테르의 아민염으로부터 선택되는 1종 이상의 아민염 0.01 내지 1.0 중량부; 및/또는
- (ii) 하기 화학식 3b로 표시되는 디티오포스페이트 0.05 내지 10 중량부

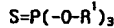
이고;

(III) 녹방지제가 (a) 하기 화학식 4a로 표시되는 폴리알킬렌 폴리아민, 및 (b) 탄소수 12 내지 30의 카르



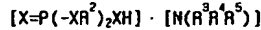
복합산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리알킬렌 폴리아미드  
인 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물:

[화학식 1]



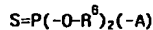
[식 중, R<sup>1</sup>은 탄소수 4 내지 18의 알킬기 및/또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기를 나타냄]

[화학식 2b]

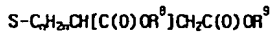
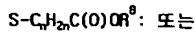


[식 중, X는 황 원자 또는 산소 원자를 나타내며, 여기서, X로 표시되는 적어도 2 내지 4개의 원자는 산소 원자이며, 다른 것은 황 원자일 수 있고; R<sup>2</sup>는 탄소수 2 내지 30의 알킬기를 나타내고; R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의 알킬기 또는 1 내지 5몰의 알킬렌 옥사이드기로부터 선택됨]

[화학식 3b]



[식 중, R<sup>6</sup>은 탄소수 1 내지 8의 알킬기를 나타내고; A는 하기 식:



[식 중, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup> 및 R<sup>9</sup>는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기로부터 선택된 기를 나타내고; n은 0 내지 10의 정수임]

의 기로부터 독립적으로 선택된 기를 나타내며; n은 0 내지 10의 정수임].

[화학식 4a]



[식 중, R<sup>10</sup>은 탄소수 2 내지 6의 알킬렌기를 나타내고; R<sup>11</sup>, R<sup>12</sup> 및 R<sup>13</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자 및/또는 탄소수 1 내지 10의 알킬기를 나타내고; m은 1 내지 10의 정수임].

청구항 4

제1항에 있어서,

(i) 마모방지제가

(i) (a) 하기 화학식 1로 표시되는 포스포로티오네이트로부터 선택된 포스포로티오네이트; 및

(b) 하기 화학식 2b로 표시되는 산성 인산 에스테르의 아민염 또는 산성 디오포스포산 에스테르의 아민염으로부터 선택된 1종 이상의 아민염 0.01 내지 1.0 중량부; 및/또는

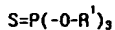
(ii) 하기 화학식 3b로 표시되는 트리알킬 디티오포스페이트 0.05 내지 10 중량부

이고;

(iii) 녹방지제가 (a) 하기 화학식 4b로 표시되는 폴리알킬렌 폴리아민, 및 (b) 탄소수 12 내지 30의 포화 모노카르복실산 또는 탄소수 18 내지 24의 불포화 모노카르복실산으로부터 선택된 1종 이상의 카르복실산을 반응시킴으로써 수득되는 폴리알킬렌 폴리아미드

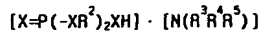
인 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물:

[화학식 1]



[식 중, R<sup>1</sup>은 탄소수 4 내지 18의 포화 알킬기 및/또는 탄소수 6 내지 15의 아릴기를 나타냄]

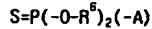
[화학식 2b]



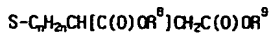
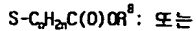
[식 중, X는 황 원자 또는 산소 원자로부터 선택되는 원자이며, 여기서, X로 표시되는 적어도 2 내지 4개의 원자는 산소 원자이며, 다른 것은 황 원자일 수 있고; R<sup>2</sup>는 탄소수 2 내지 30의 알킬기를 나타내고; R<sup>3</sup>은 탄소수 1 내지 30의 알킬기를 나타내고; R<sup>4</sup> 및 R<sup>5</sup>는 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 30의

알킬기 또는 1 내지 5몰의 에틸렌 옥사이드기로부터 선택되는 기를 나타냄]

[화학식 3b]

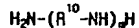


[식 중, A는 하기 식:



의 기로부터 독립적으로 선택된 기를 나타내고:  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$  및  $R^9$ 는 각각 독립적으로 탄소수 1 내지 8의 알킬기로부터 선택된 기를 나타내고: n은 0 내지 6의 정수임]

[화학식 4b]



(식 중,  $R^{10}$ 은 탄소수 2 내지 4의 알킬렌기를 나타내고: m은 2 내지 6의 정수임).

청구항 5

제1항 내지 제4항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 2b로 표시되는 산성 인산 에스테르의 아민염 및 산성 티오포스포산 에스테르의 아민염에 있어서,  $R^2$ 가 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 나타내고:  $R^3$ 이 탄소수 4 내지 18의 알킬기를 나타내고:  $R^4$  및  $R^5$ 가 각각 독립적으로 수소 원자, 탄소수 1 내지 18의 알킬기, 및 1 내지 5몰의 에틸렌 옥사이드기로 구성된 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

청구항 6

제5항에 있어서, 화학식 2b로 표시되는 산성 인산 에스테르의 아민염 및 산성 티오포스포산 에스테르의 아민염에 있어서,  $R^2$ 가 분지 알킬기를 나타내는 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

청구항 7

제1항 내지 제6항 중 어느 한 항에 있어서, 화학식 4a 또는 4b로 표시되는 상기 폴리알킬렌 폴리아민과 반응하는 상기 모노카르복실산이 지방족 모노카르복실산의 혼합물이고, 상기 혼합물은 지방족 기가 탄소수 12 내지 24의 포화 직쇄 알킬기인 지방족 모노카르복실산, 및 지방족 기가 탄소수 12 내지 30의 포화 분지 알킬기인 지방족 모노카르복실산의 혼합물; 및 지방족 기가 탄소수 18 내지 24의 불포화 직쇄 알킬기인 지방족 모노카르복실산, 및 지방족 기가 탄소수 12 내지 30의 포화 분지 알킬기인 지방족 모노카르복실산의 혼합물로 구성된 군으로부터 독립적으로 선택되는 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

청구항 8

제1항 내지 제7항 중 어느 한 항에 있어서, 녹방지 시험시에 녹을 생성하지 않으며; 열안정성 시험시에 형성되는 슬러지가 25 mg/100 ml 이하이고, 산화 안정성 시험시에 구리의 부식량이 50 mg 이하이며, 가수분해 안정성 시험시에 구리판의 중량 손실이 0.2 mg/cm<sup>2</sup> 이하이고, 가수분해 안정성 시험시에 수상의 산가가 4 mgKOH 이하이고, FZG 기어 시험시에 시징 (seizing) 형성 하중의 등급이 10 등급 이상이고, 비커스 (Vickers) 35 VQ25A 날개형 펌프 시험시에 마모량이 90 mg 이하인 성능을 나타내고: 피스톤 펌프 상에서 윤활 성능이 탁월하고: 데니슨 (Denison) 표준 HF-0 및 HF-1, 신시네티 밀라크론 (Cincinnati Milacron) 표준 P-68, P-69 및 P-70, 그리고 GM (General Motors)의 LH03-1-94를 통과하는 성능을 가지고: 우레탄 봉인 마찰 시험시에 0.8 이하의 동마찰 계수를 가지고: 물 및 알칼리 도금속염 함유 윤활유의 포함시에 탁월한 여과성을 나타내는 것을 특징으로 하는 윤활유 조성물.

청구항 9

제1항 내지 제8항 중 어느 한 항에 따른 윤활유 조성물의 유압조작, 기어, 터빈 및/또는 베어링에서의 용도.